

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-188653
(43)Date of publication of application : 25.07.1995

(51)Int.Cl.

C09K 11/56
C09K 11/84
H01J 9/233

(21)Application number : 05-335271

(71)Applicant : TOSHIBA CORP
TOSHIBA ELECTRON ENG CORP

(22)Date of filing : 28.12.1993

(72)Inventor : SHIRAKAWA YASUHIRO
SUGANO SATOSHI
MORIKAWA HIROMI

(54) FLUORESCENCER AND COLORED CATHODE RAY TUBE USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a green-emitting fluorescencer with improved current saturation characteristics.

CONSTITUTION: A fluorescencer is represented virtually by the compsn. formula $ZnS:Cua, Aub, Mc, Xd$ or $ZnS:Cua, AubMc, Cee, Xd$ (wherein M indicates at least one element selected from Pr and Tb; X indicates at least one element selected from 3B-group elements and halogens; and $0 < a < 10^{-3}$, $0 < b < 10^{-3}$, $0 < c < 10^{-1}$, $0 < d < 10^{-2}$, and $0 < e < 10^{-1}$).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-188653

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/56	C P C	9159-4H		
11/84	C P D	9159-4H		
H 0 1 J 9/233				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-335271

(22) 出願日 平成5年(1993)12月28日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(71) 出願人 000221339

東芝電子エンジニアリング株式会社

神奈川県川崎市川崎区日進町7番地1

(72) 発明者 白川 康博

神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東

芝堀川町工場内

(72) 発明者 菅野 智

神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東

芝堀川町工場内

(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

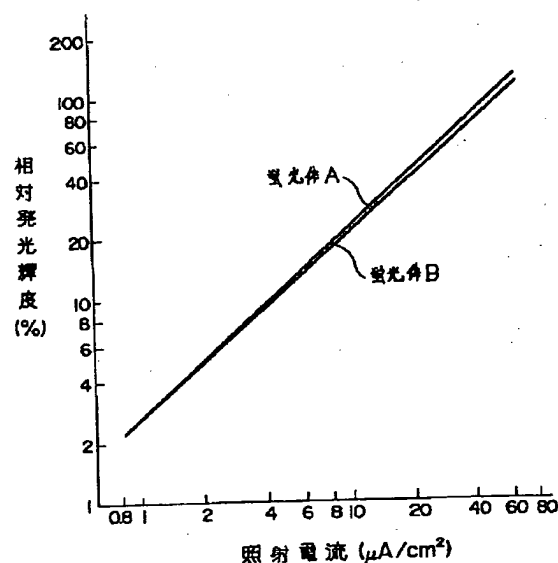
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体およびそれを用いたカラー陰極線管

(57) 【要約】

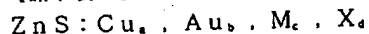
【目的】 電流飽和特性を改善した緑色発光の蛍光体を提供する。輝度特性に優れると共に、白色バランスに優れたカラー陰極線管を提供する。

【構成】 組成式が $ZnS : Cu_a, Au_b, M_c, X_d$ 、または $ZnS : Cu_a, Au_b, M_c, Ce_e, X_d$ (式中、MはPrおよびTbから選ばれた少なくとも1種の元素、Xは周期律表の3B族元素およびハロゲン元素から選ばれた少なくとも1種の元素、 $0 < a < 10^{-1}$ 、 $0 < b < 10^{-1}$ 、 $0 < c < 10^{-1}$ 、 $0 < d < 10^{-1}$ 、 $0 < e < 10^{-1}$) で実質的に表される蛍光体である。カラー陰極線管は、緑色発光成分として上記蛍光体、赤色発光成分としてEu付活土類酸硫化物蛍光体、および青色発光成分としてAg付活硫化亜鉛蛍光体を用いた塗膜を蛍光面として有する。



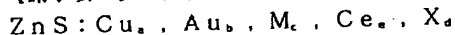
【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式が



(式中、MはPrおよびTbから選ばれた少なくとも1種の元素を、Xは周期律表の3B族元素およびハロゲン元素から選ばれた少なくとも1種の元素を示し、a、b、cおよびdはそれぞれ $0 < a < 10^{-3}$ 、 $0 < b < 10^{-3}$ 、 $0 < c < 10^{-3}$ 、 $0 < d < 10^{-3}$ を満たす数値を示す) で実質的に表されることを特徴とする蛍光体。

【請求項2】 組成式が



(式中、MはPrおよびTbから選ばれた少なくとも1種の元素を、Xは周期律表の3B族元素およびハロゲン元素から選ばれた少なくとも1種の元素を示し、a、b、c、dおよびeはそれぞれ $0 < a < 10^{-3}$ 、 $0 < b < 10^{-3}$ 、 $0 < c < 10^{-3}$ 、 $0 < d < 10^{-3}$ 、 $0 < e < 10^{-3}$ を満たす数値を示す) で実質的に表されることを特徴とする蛍光体。

【請求項3】 緑色発光蛍光体、Eu付活希土類酸硫化物からなる赤色発光蛍光体、およびAg付活硫化亜鉛からなる青色発光蛍光体の塗膜を、蛍光面として具備するカラー陰極線管において、前記緑色発光蛍光体として、請求項1または請求項2記載の蛍光体を用いたことを特徴とするカラー陰極線管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カラーブラウン管用等として好適な電流特性に優れた緑色発光の蛍光体、およびこの蛍光体を用いたカラー陰極線管に関する。

【0002】

【従来の技術】情報化社会が進展する中で、カラーテレビジョンは、ハイビジョンテレビやコンピュータ端末ディスプレイ等として、高機能化が進んでいる。家庭用カラーテレビジョンに限ってみても、マルチメディアの情報端末として、大型化、高コントラスト化、多機能化等の高性能化が長足の進歩を遂げている。このような中において、カラーテレビジョンの開発・実用化は、色再現域を重視する方向と、白色バランスを重視する方向で進められてきた。

【0003】例えば、前者に使用される緑色発光蛍光体としては、CIE色度のy値が高い、銅および金付活硫化亜鉛蛍光体 ($\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Al}$) が用いられている。一方、白色バランスを重視する緑色発光蛍光体としては、銅、金およびアルミニウム付活硫化亜鉛蛍光体 ($\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Au}, \text{Al}$) が用いられている。白色バランスを調整するには、三つの電子銃間のカソード電流配分が均一であるほどよいことから、緑色成分としてはCIE色度のx値が大きい蛍光体を用いられている。

【0004】これらの付加価値的な特性に加えて、カラーテレビジョンの輝度特性が重視されることは言うまで

もない。近年の大画面化や高コントラスト化は、カラーテレビジョンの輝度特性にとって、明らかに不利な方向に働いている。すなわち、大画面化によって、単一面積当りの照射電子線量は減少することとなり、また高コントラスト化は有効な発光をも吸収していることになる。このため、大型ブラウン管では、加速電圧や照射電子線量を増加することで、そのような輝度低下を補う方式が採られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、照射電子線量と蛍光体の発光強度との関係は、周知の通り、直線関係であることが望ましい。すなわち、蛍光体に照射した電子線量に比例した発光強度の得られることが望ましい特性である。ところが、低い電子線量では比例関係を示す蛍光体でも、高い電子線量ではいわゆる電流飽和現象を引き起こすことが問題となっている。このような電流飽和現象は、硫化亜鉛蛍光体、特に先にあげた $\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Au}, \text{Al}$ 緑色発光蛍光体において顕著に現れることが知られている。電流飽和特性が悪い蛍光体を使用すると、照射電子線量を増加させても、期待通りの明るさを得ることができないばかりでなく、白色バランスに対しても多大な悪影響を及ぼす。

【0006】例えば、ある色温度の白色画面を表示するために、緑色、青色、赤色の各カソード電流を調整する場合、これらの電流比は1.0に近い程、すなわち各蛍光体に照射するカソード電流が均一であることが望ましい。このような理由から、青色発光成分として $\text{ZnS} : \text{Ag}$ を、また赤色発光成分として $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{S} : \text{Eu}$ を使用したカラーテレビジョンでは、 $\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Au}, \text{Al}$ 蛍光体が緑色発光成分として用いられてきた。特に、実用上の理由から赤色と緑色のカソード電流比が重視されている。しかしながら、従来の $\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Au}, \text{Al}$ 蛍光体は、上述したように高電流領域での電流飽和が著しいために、このような蛍光体を用いたカラーテレビジョンでは、あるカソード電流で白色調整を行っても、高輝度白色を表示する際に、カソード電流比が初期設定からずれることになる。このようなことから、上記したような従来のカラーテレビジョンでは、内部回路による補正等が必要であった。

【0007】そして、最近の大画面化、高品位化、高解像度化等に伴って、カラーテレビジョンの照射電流は、ますます増加する傾向にあるため、電流飽和特性を改善した緑色発光蛍光体の出現が強く望まれている。

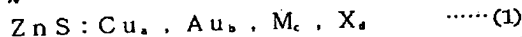
【0008】本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、電流飽和特性を改善した緑色発光の蛍光体、さらに上記条件を満たした上で発光効率を高めた緑色発光の蛍光体を提供することを目的としており、また他の目的は、そのような蛍光体を用いることによって、輝度特性に優れると共に、低輝度側から高輝度側まで白色バランスに優れたカラー陰極線管を提供すること

を目的としている。

【0009】

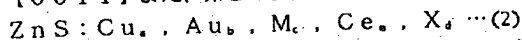
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述したような目的を達成するために種々検討した結果、 $ZnS:Cu, Au$ を基本として、これに周期律表の3B族に属する元素およびハロゲン元素から選ばれた少なくとも1種の元素を共付活剤として加えた系に、さらに共付活剤として、PrおよびTbから選ばれた少なくとも1種の元素を加え、かつCuを含む共付活剤の組成比を所定の範囲に選択・設定した場合に、電流飽和特性が改善されることを見出した。また、PrおよびTbから選ばれた少なくとも1種の元素に加えて、さらに適量のCeを共付活剤として加えることにより、電流飽和特性を改善した上で、発光効率を高め得ることを見出した。

【0010】本発明は、上記したような知見に基いてなされたもので、本発明に関する第1の蛍光体は、組成式が



(式中、MはPrおよびTbから選ばれた少なくとも1種の元素を、Xは周期律表の3B族元素およびハロゲン元素から選ばれた少なくとも1種の元素を示し、a、b、cおよびdはそれぞれ $0 < a < 10^{-1}$ 、 $0 < b < 10^{-1}$ 、 $0 < c < 10^{-1}$ 、 $0 < d < 10^{-1}$ を満たす数値を示す)で実質的に表されることを特徴としている。

【0011】また、第2の蛍光体は、組成式が



(式中、MはPrおよびTbから選ばれた少なくとも1種の元素を、Xは周期律表の3B族元素およびハロゲン元素から選ばれた少なくとも1種の元素を示し、a、b、c、dおよびeはそれぞれ $0 < a < 10^{-1}$ 、 $0 < b < 10^{-1}$ 、 $0 < c < 10^{-1}$ 、 $0 < d < 10^{-1}$ 、 $0 < e < 10^{-1}$ を満たす数値を示す)で実質的に表されることを特徴としている。

【0012】さらに、本発明のカラー陰極線管は、緑色発光蛍光体、Eu付活希土類酸硫化物ならぬ赤色発光蛍光体、およびAg付活硫化亜鉛からなる青色発光蛍光体の塗膜を、蛍光面として具備するカラー陰極線管において、前記緑色発光蛍光体として、上記(1)式または(2)式で実質的に組成が表される蛍光体を用いたことを特徴としている。

【0013】本発明による緑色発光の蛍光体において、上記(1)式および(2)式で表される組成式中のX元素は、 ZnS 結晶中でいわゆるドナー準位を形成する元素であり、例えばF、Cl、Br、Iのハロゲン元素や、Al、Ga、In等の周期律表の3B族元素が用いられる。これらは複合して用いることも可能である。

【0014】また、上記組成式において、Cuの付活量を表すaの値、Auの付活量を表すbの値、およびX元素の量を表すdの値は、それぞれ $0 < a < 10^{-1}$ 、 $0 < b < 10^{-1}$ 、 $0 < d < 10^{-1}$ の範囲内から選択するものとする。

る。さらに、aの値とdの値との比a/dを、 $1/1 \sim 1/5$ 程度に選択することが望ましい。Cu、AuおよびXの各付活成分の量を、上記範囲を満足させることにより、高輝度が達成されると共に、赤色発光成分としてEu付活希土類酸硫化物蛍光体、および青色発光成分としてAg付活硫化亜鉛蛍光体を用いた場合に、白色画面を表示する際のカソード電流の均一化が図れる。

【0015】本発明の蛍光体においては、上記したような各付活成分と共に、PrおよびTbから選ばれた少なくとも1種の元素を共付活剤として含有させており、これらPrやTbの働きにより、電流飽和特性を改善することが可能となる。このPrやTbの量を表すcの値は、 $0 < c < 10^{-1}$ の範囲から選択するものとする。cの値が 10^{-1} を超えると輝度の低下を招くため、cの値は 10^{-1} 以下とする。

【0016】また、本発明の蛍光体においては、上記PrやTbと共に、適量のCeを共付活剤として含有させることが好ましい。このように、Ceを共付活剤として含有させることにより、電流飽和特性を改善した上で、発光効率を高めることが可能となる。このCeの量を表すeの値は、 $0 < e < 10^{-1}$ の範囲から選択するものとする。eの値が 10^{-1} を超えると逆に輝度の低下を招く。

【0017】本発明の蛍光体は、例えば以下に示すような通常の製造方法で得ることができる。すなわち、硫化亜鉛粉末に、硫酸銅等のCu化合物、塩化金酸等のAu化合物、酸化ブラセオジウムや酸化テルビウム等のPrやTbを含む化合物、および例えば硝酸アルミニウムのようなX元素を含む化合物、さらに酸化セリウム等のCeを含む化合物を所定の組成比で添加し、また必要に応じて、結晶成長助剤としてアルカリ金属、アルカリ土類金属およびアンモニウムのハロゲン化物水溶液等を添加し、十分に混合した後乾燥する。次いで、上記混合物を石英るつば等に収容し、中性または還元性雰囲気中で $900 \sim 1050^\circ C$ の温度で焼成する。この後、分散処理、洗浄処理等の通常の後処理工程を経ることによって、本発明の $ZnS:Cu, Au, M, (Ce), X$ で表される蛍光体が得られる。

【0018】なお、付活剤元素のPrは酸化ブラセオジウムに代えて、例えば硝酸ブラセオジウム、塩化ブラセオジウム、硝酸ブラセオジウム等のブラセオジウム化合物として、またTbは酸化テルビウムに代えて、例えばヨウ化テルビウム、塩化テルビウム、硝酸テルビウム等のテルビウム化合物として、さらにCeは酸化セリウムに代えて、例えば硝酸セリウム、塩化セリウム、硝酸セリウム等のセリウム化合物として添加することもできる。さらに、上記付活剤の添加は、いわゆる湿式法もしくは乾式法等のいずれの方式で行ってもよい。

【0019】また、本発明のカラー陰極線管は、上述したような本発明の蛍光体を緑色発光成分として用いると共に、赤色発光成分としてEu付活希土類酸硫化物蛍光

体、および青色発光成分としてAg付活硫化亜鉛蛍光体を用いた蛍光面を有するものであり、上記蛍光面は各蛍光体をPVA、界面活性剤、純水等と共に分散させた各スラリーを、それぞれ通常の製造法で塗布することにより得られる。

【0020】

【作用】本発明の蛍光体は、優れた電流飽和特性および発光輝度を呈する。ここで、本発明の蛍光体の電流飽和特性の指標として γ 値を測定した結果を表1および表2に示す。 γ 値は、照射電流に対する発光輝度の関係と対数の関係として表したとき、その勾配として求められる値である。 γ 値が1.0であれば、照射した電流に比例した発光輝度が得られていることを意味し、1.0より小さければ電流飽和していることになる。

【0021】表1に、ZnS 1gに対してCu濃度 1.5×10^{-4} g、Au濃度 1.5×10^{-4} g、Al濃度 1.5×10^{-4} gと固定した系において、Prの含有濃度を変化させて調製した種々の蛍光体の γ 値と相対発光輝度を、また表2にTbの含有濃度を変化させて調製した種々の蛍光体の γ 値と相対発光輝度を示す。なお、発光輝度は、単色蛍光面にラスターサイズ $8 \times 8 \text{ cm}^2$ の電子線を照射することにより測定した。

【表1】

Pr濃度	γ 値	発光輝度 (%)
0.0	0.89	100
1×10^{-8}	0.91	102
1×10^{-5}	0.92	103
1×10^{-4}	0.94	104
1×10^{-3}	0.96	107
1×10^{-2}	0.96	103
1×10^{-1}	0.96	100

【表2】

Tb濃度	γ 値	発光輝度 (%)
0.0	0.89	100
1×10^{-6}	0.90	102
1×10^{-5}	0.92	103
1×10^{-4}	0.94	104
1×10^{-3}	0.95	107
1×10^{-2}	0.96	103
1×10^{-1}	0.96	100

表1および表2から明らかなように、PrやTbの添加により γ 値が向上、すなわち電流飽和特性が改善されることが分かる。ただし、PrやTbをあまり多量に添加すると、発光効率の低下が見られるようになる。従っ

て、ZnS:Cu, Au, X (Al) に添加するPrやTbの濃度(c値として)は 1×10^{-1} 以下とする。

【0022】また図1に、ZnS 1gに対してCu濃度を 1.5×10^{-4} g、Au濃度を 1.5×10^{-4} g、Al濃度を 1.5×10^{-4} gとした蛍光体に、Prを 1.0×10^{-3} g添加した本発明に係る蛍光体(蛍光体A)と、Prを含まない従来の蛍光体(蛍光体B)の電流-発光輝度特性を示す。図1から明らかなように、Prを共付活成分として共存させることにより電流飽和特性が改善され、高輝度を得るために高電流で電子線を照射した場合においても、発光輝度の相対強度を4~6%以上大幅に上昇させることができる。なお、Prに代えてTbを添加した場合においても、同様な結果が得られる。

【0023】さらに図2に、ZnS 1gに対してCu濃度を 1.5×10^{-4} g、Au濃度を 1.5×10^{-4} g、Tb濃度を 1.0×10^{-3} g、Al濃度を 1.5×10^{-4} gとした蛍光体に、Ceを 1.0×10^{-3} g添加した蛍光体(蛍光体C)と、Ceを含まない蛍光体(蛍光体D)の電流-発光輝度特性を示す。図2から明らかなように、Ceを共付活成分として共存させることにより発光効率の改善が認められる。また、高輝度を得るために高電流で電子線を照射した場合においても、この効果は維持されている。なお、Tbに代えてPrを添加した系においても、同様な結果が得られる。また、ZnS 1gに対してCu濃度を 1.5×10^{-4} g、Au濃度を 1.5×10^{-4} g、Tb濃度を 1.0×10^{-3} g、Al濃度を 1.5×10^{-4} gとした系に、Ceの含有濃度を変化させて調製した蛍光体の発光輝度を測定した結果を図3に示す。図3から明らかなように、Ceの添加に伴って発光効率が上昇するが、Ceをあまり多量に添加すると、逆に発光効率の低下が見られる。従って、ZnS:Cu, Au, M (Tb), X (Al) に添加するCeの濃度(e値として)は 1×10^{-1} 以下とする。

【0024】上述したような蛍光体を緑色発光成分として用いたカラー陰極線管は、従来の蛍光体を用いたカラー陰極線管に比べて電流飽和特性に優れ、よって白色バランスの向上を図ることが可能となる。

【0025】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0026】実施例1

硫化亜鉛粉末(ZnS) 1g当りに、硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 5.90×10^{-4} g、塩化金酸(HAuCl_4) 3.14×10^{-4} g、酸化プラセオジム(Pr_2O_3) 1.22×10^{-3} g、硝酸アルミニウム($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 2.78×10^{-3} g、およびヨウ化カリウム(KI) 1.0×10^{-3} gを加え、スラリー状にして混合した後に、乾燥した。次いで、この乾燥後の混合物を石英るつばに収容し、硫化水素による還元性雰囲気中で、980°Cの温度で100分間焼成することによって、緑色発光の硫化亜鉛系蛍光体を作製した。

【0027】このようにして得た蛍光体は、電子線励起で発光させたとき、 γ 値は0.94であった。一方、本発明との比較として、Prを添加しないことを除けば、上記実施例と同様にして硫化亜鉛系蛍光体を作製したところ、この比較例の蛍光体の γ 値は0.89であった。また、電流密度 $60\mu\text{A}/\text{cm}^2$ のときの発光輝度は、比較例の発光輝度を100%としたとき、実施例による緑色発光蛍光体では107%であった。

【0028】また、赤色発光蛍光体としてユーロビウム付活酸硫化イットリウム蛍光体、青色発光蛍光体として銀付活硫化亜鉛蛍光体、および緑色発光蛍光体として上記実施例および比較例による各硫化亜鉛系蛍光体をそれぞれ用いて、通常のスラリー塗布法により蛍光面を形成し、それぞれカラー陰極線管を構成した。これらのカラー陰極線管の蛍光面について、励起電圧25kV、カソード電流1mAの電子線で白色を表示したとき、赤色と緑色のカソード電流比は、上記実施例の緑色発光蛍光体を用いたカラー陰極線管では0.99と良好な値が得られたのに対し、上記比較例のそれを用いたカラー陰極線管では1.13であった。

【0029】実施例2

上記実施例1において、酸化ブラセオジムに代えて硫酸ブラセオジム($\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)を $1.94 \times 10^{-3}\text{g}$ 添加する以外は、実施例1と同一条件で緑色発光の硫化亜鉛系蛍光体を作製した。この緑色発光蛍光体は、電子線励起で発光させたとき、 γ 値は0.92であり、比較例としてのブラセオジンを添加していない緑色発光蛍光体の γ 値は0.89であった。また、電流密度 $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の際の発光輝度は、比較例に対して105%であった。

【0030】実施例3

硫化亜鉛粉末1g当りに、硫酸銅 $8.02 \times 10^{-4}\text{g}$ 、塩化金酸 $5.33 \times 10^{-4}\text{g}$ 、酸化ブラセオジム $6.10 \times 10^{-3}\text{g}$ 、塩化アンモニウム(NH_4Cl) $4.20 \times 10^{-3}\text{g}$ 、およびヨウ化カリウム $1.0 \times 10^{-3}\text{g}$ を加え、スラリー状にして混合した後に、乾燥した。次いで、この乾燥後の混合物を石英るつばに収容し、硫化水素による還元性雰囲気中にて、 980°C の温度で100分間焼成することによって、緑色発光の硫化亜鉛系蛍光体を作製した。

【0031】このようにして得た緑色発光蛍光体は、電子線励起で発光させたとき、 γ 値は0.92であった。一方、比較例として、Prを添加しないことを除けば上記実施例と同様にして作製した硫化亜鉛系蛍光体の γ 値は0.87であった。また、この実施例による緑色発光蛍光体の電流密度 $60\mu\text{A}/\text{cm}^2$ のときの発光輝度は、比較例の蛍光体に対して107%であった。

【0032】また、実施例1と同様にして作製した各カラー陰極線管の蛍光面について、励起電圧25kV、カソード電流1mAの電子線で白色を表示したとき、赤色と緑色のカソード電流比は、上記実施例の緑色発光蛍光体を用

いたカラー陰極線管では、1.02と良好な値が得られたのに対し、上記比較例のそれを用いたカラー陰極線管では1.18であった。

【0033】実施例4

硫化亜鉛粉末1g当りに、硫酸銅 $5.90 \times 10^{-4}\text{g}$ 、塩化金酸 $5.33 \times 10^{-4}\text{g}$ 、塩化ブラセオジム(PrCl_3) $2.65 \times 10^{-3}\text{g}$ 、塩化ナトリウム(NaCl) $1.0 \times 10^{-3}\text{g}$ 、およびヨウ化カリウム $1.0 \times 10^{-3}\text{g}$ を加え、スラリー状にして混合した後に、乾燥した。次いで、この乾燥後の混合物を石英るつばに収容し、硫化水素による還元性雰囲気中にて、 980°C の温度で100分間焼成することによって、緑色発光の硫化亜鉛系蛍光体を作製した。

【0034】このようにして得た緑色発光蛍光体は、電子線励起で発光させたとき、 γ 値は0.91であった。一方、比較例として、Prを添加しないことを除けば上記実施例と同様にして作製した硫化亜鉛系蛍光体の γ 値は0.87であった。また、この実施例による緑色発光蛍光体の電流密度 $60\mu\text{A}/\text{cm}^2$ のときの発光輝度は、比較例の蛍光体に対して105%であった。

【0035】また、実施例1と同様にして作製した各カラー陰極線管の蛍光面について、励起電圧25kV、カソード電流1mAの電子線で白色を表示したとき、赤色と緑色のカソード電流比は、上記実施例の緑色発光蛍光体を用いたカラー陰極線管では、1.04と良好な値が得られたのに対し、上記比較例のそれを用いたカラー陰極線管では1.19であった。

【0036】実施例5

硫化亜鉛粉末1g当りに、硫酸銅 $5.90 \times 10^{-4}\text{g}$ 、塩化金酸 $3.14 \times 10^{-4}\text{g}$ 、酸化テルビウム(Tb_2O_3) $1.22 \times 10^{-3}\text{g}$ 、硝酸アルミニウム $2.78 \times 10^{-3}\text{g}$ 、およびヨウ化カリウム $1.0 \times 10^{-3}\text{g}$ を加え、スラリー状にして混合した後に、乾燥した。次いで、この乾燥後の混合物を石英るつばに収容し、硫化水素による還元性雰囲気中にて、 980°C の温度で100分間焼成することによって、緑色発光の硫化亜鉛系蛍光体を作製した。

【0037】このようにして得た蛍光体は、電子線励起で発光させたとき、 γ 値は0.94であった。一方、比較例として、Tbを添加しないことを除けば上記実施例と同様にして作製した硫化亜鉛系蛍光体の γ 値は0.89であった。また、この実施例による緑色発光蛍光体の電流密度 $60\mu\text{A}/\text{cm}^2$ のときの発光輝度は、比較例の蛍光体に対して107%であった。

【0038】また、実施例1と同様にして作製した各カラー陰極線管の蛍光面について、励起電圧25kV、カソード電流1mAの電子線で白色を表示したとき、赤色と緑色のカソード電流比は、上記実施例の緑色発光蛍光体を用いたカラー陰極線管では、0.99と良好な値が得られたのに対し、上記比較例のそれを用いたカラー陰極線管では1.13であった。

【0039】実施例6

上記実施例5において、酸化テルビウムに代えて硫酸テルビウム ($Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$) を $1.94 \times 10^{-3}g$ 添加する以外は、実施例5と同一条件で緑色発光の硫化亜鉛系蛍光体を作製した。この緑色発光蛍光体は、電子線励起で発光させたとき、 γ 値は0.92であり、比較例としてのTbを添加していない緑色発光蛍光体の γ 値は0.89であった。また、電流密度 $50\mu A/cm^2$ のときの発光輝度は、比較例の蛍光体に対して105%であった。

【0040】実施例7

硫化亜鉛粉末 1g 当りに、硫酸銅 $8.02 \times 10^{-4}g$ 、塩化金酸 $5.33 \times 10^{-4}g$ 、酸化テルビウム $6.10 \times 10^{-3}g$ 、塩化アンモニウム $4.20 \times 10^{-3}g$ 、およびヨウ化カリウム $1.0 \times 10^{-3}g$ を加え、スラリー状にして混合した後に、乾燥した。次いで、この乾燥後の混合物を石英るつばに収容し、硫化水素による還元性雰囲気中にて、 $980^\circ C$ の温度で 100分間焼成することによって、緑色発光の硫化亜鉛系蛍光体を作製した。

【0041】このようにして得た緑色発光蛍光体は、電子線励起で発光させたとき、 γ 値は0.92であった。一方、比較例として、Tbを添加しないことを除けば上記実施例と同様にして作製した硫化亜鉛系蛍光体の γ 値は0.87であった。また、この実施例による緑色発光蛍光体の電流密度 $60\mu A/cm^2$ のときの発光輝度は、比較例の蛍光体に対して107%であった。

【0042】また、実施例1と同様にして作製した各カラー陰極線管の蛍光面について、励起電圧25kV、カソード電流 1mAの電子線で白色を表示したとき、赤色と緑色のカソード電流比は、上記実施例の緑色発光蛍光体を用いたカラー陰極線管では、1.02と良好な値が得られたのに対し、上記比較例のそれを用いたカラー陰極線管では1.18であった。

【0043】実施例8

硫化亜鉛粉末 1g 当りに、硫酸銅 $5.90 \times 10^{-4}g$ 、塩化金酸 $3.14 \times 10^{-4}g$ 、酸化テルビウム $1.22 \times 10^{-3}g$ 、酸化セリウム (CeO_2) 2.25×10^{-3} 、硝酸アルミニウム $2.78 \times 10^{-3}g$ 、およびヨウ化カリウム $1.0 \times 10^{-3}g$ を加え、スラリー状にして混合した後に、乾燥した。次いで、この乾燥後の混合物を石英るつばに収容し、硫化水素による還元性雰囲気中にて、 $980^\circ C$ の温度で 100分間焼成することによって、緑色発光の硫化亜鉛系蛍光体を作製した。

【0044】このようにして得た蛍光体は、電子線励起で発光させたとき、 γ 値は0.94であった。また、Ceを添加していない硫化亜鉛系蛍光体 (γ 値: 0.94) と、電流密度 $20\mu A/cm^2$ のときの発光輝度を比較したところ、Ceを添加していない蛍光体の発光輝度を100%としたとき、実施例による緑色発光蛍光体は107%であった。

【0045】また、赤色発光蛍光体としてユーロピウム付活酸化硫化イットリウム蛍光体、青色発光蛍光体として銀付活酸化亜鉛蛍光体、および緑色発光蛍光体として上

記実施例による各硫化亜鉛系蛍光体を用いて、通常のスラリー塗布法により蛍光面を形成してカラー陰極線管を構成した。このカラー陰極線管の蛍光面について、励起電圧25kV、カソード電流 1mAの電子線で白色を表示したとき、赤色と緑色のカソード電流比は良好な値が得られた。

【0046】実施例9

上記実施例8において、酸化セリウムに代えて硫酸セリウム ($Ce(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$) を $3.43 \times 10^{-3}g$ 添加する以外は、実施例8と同一条件で緑色発光の硫化亜鉛系蛍光体を作製した。この緑色発光蛍光体は、電子線励起で発光させたとき、 γ 値は0.93であった。また、Ceを添加していない緑色発光蛍光体と電流密度 $20\mu A/cm^2$ の際の発光輝度を比較したところ、105%であった。

【0047】実施例10

硫化亜鉛粉末 1g 当りに、硫酸銅 $8.02 \times 10^{-4}g$ 、塩化金酸 $5.33 \times 10^{-4}g$ 、酸化テルビウム $2.05 \times 10^{-3}g$ 、酸化セリウム $6.10 \times 10^{-4}g$ 、塩化アンモニウム $4.20 \times 10^{-3}g$ 、およびヨウ化カリウム $1.0 \times 10^{-3}g$ を加え、スラリー状にして混合した後に、乾燥した。次いで、この乾燥後の混合物を石英るつばに収容し、硫化水素による還元性雰囲気中にて、 $980^\circ C$ の温度で 100分間焼成することによって、緑色発光の硫化亜鉛系蛍光体を作製した。

【0048】このようにして得た緑色発光蛍光体は、電子線励起で発光させたとき、 γ 値は0.92であった。また、Ceを添加していない硫化亜鉛系蛍光体 (γ 値: 0.92) と、電流密度 $20\mu A/cm^2$ のときの発光輝度を比較したところ、実施例による緑色発光蛍光体の発光輝度は107%であった。

【0049】実施例11

硫化亜鉛粉末 1g 当りに、硫酸銅 $5.90 \times 10^{-4}g$ 、塩化金酸 $3.14 \times 10^{-4}g$ 、酸化テルビウム $2.65 \times 10^{-3}g$ 、塩化セリウム ($CeCl_3$) $1.88 \times 10^{-3}g$ 、塩化ナトリウム $1.0 \times 10^{-3}g$ 、およびヨウ化カリウム $1.0 \times 10^{-3}g$ を加え、スラリー状にして混合した後に、乾燥した。次いで、この乾燥後の混合物を石英るつばに収容し、硫化水素による還元性雰囲気中にて、 $980^\circ C$ の温度で 100分間焼成することによって、緑色発光の硫化亜鉛系蛍光体を作製した。

【0050】このようにして得た緑色発光蛍光体は、電子線励起で発光させたとき、 γ 値は0.92であった。また、Ceを添加していない硫化亜鉛系蛍光体 (γ 値: 0.92) と、電流密度 $60\mu A/cm^2$ のときの発光輝度を比較したところ、実施例による緑色発光蛍光体の発光輝度は105%であった。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の緑色発光蛍光体は、発光輝度および電流飽和特性が共に優れ、高電流領域においても良好な γ 値を得ることができる。よって、このような緑色発光蛍光体を用いることによ

て、高輝度特性が得られると共に、白色バランスに優れたカラー陰極線管を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

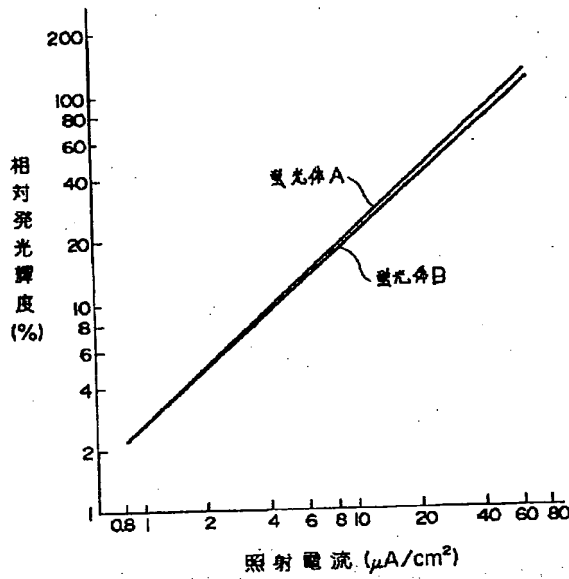
【図1】 本発明の緑色発光蛍光体の一例による照射電子線量と発光輝度との関係を従来例と比較して示す図で*

*ある。

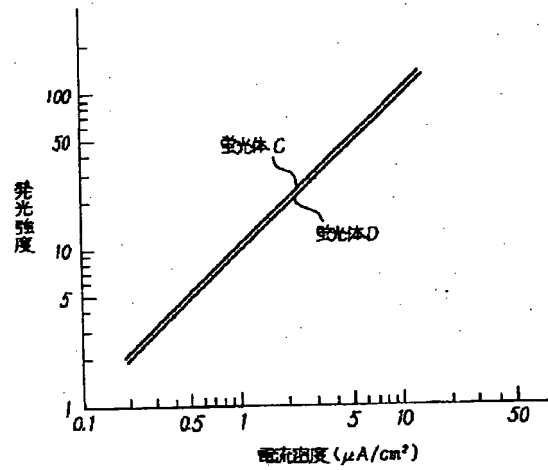
【図2】 Ceを添加した系とCeを添加していない系の照射電子線量と発光輝度との関係を示す図である。

【図3】 本発明の緑色発光蛍光体の一例によるCe含有量と発光輝度との関係を示す図である。

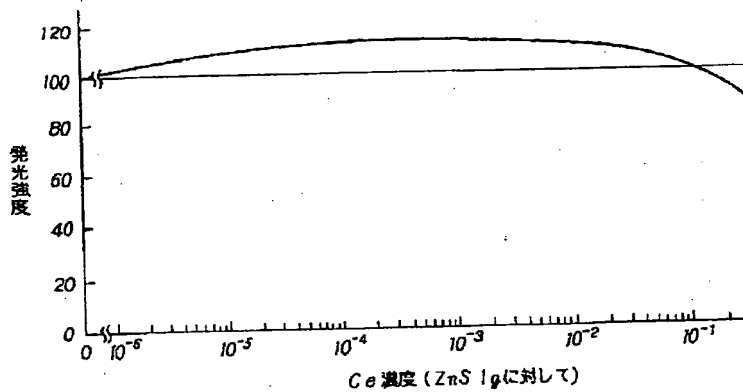
【図1】



【図2】



【図3】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 森川 ひろみ
神奈川県川崎市川崎区日進町7番地1 東
芝電子エンジニアリング株式会社内